Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Хромато-масс-спектрометрическое определение метил-трет-бутилового эфира в воде

Методические указания
МУК 4.1.3093—13

Издание официальное

Москва
2013

gost.e-ecolog.ru

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Хромато-масс-спектрометрическое определение метил-трет-бутилового эфира в воде

Методические указания
МУК 4.1.3093—13

ББК 51.21
Х94

Х94 **Хромато**-масс-спектрометрическое определение метил-трет-бутилового эфира в воде: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013.—22 с.

ISBN 978—5—7508—1260—8

1. Разработаны ФГБУ «Научно-исследовательский институт экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина» Минздрава Российской Федерации (А. Г. Малышева, Н. Ю. Козлова, Е. Г. Растянников).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 30 мая 2013 г. № 1).

3. Утверждены руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 31 июля 2013 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

© **Роспотребнадзор, 2013**
© **Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013**

Содержание

1. Назначение и область применения 4
2. Физико-химические и токсикологические свойства 5
3. Метрологические характеристики методики выполнения измерений 5
4. Метод измерения 6
5. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы 7
6. Требования безопасности и охраны окружающей среды 9
7. Требования к квалификации операторов 10
8. Условия измерений 10
9. Подготовка к выполнению измерений 10
10. Выполнение измерений 14
11. Обработка результатов измерений 16
12. Контроль стабильности градуировочной характеристики 19
13. Оформление результатов измерений 20
14. Контроль точности результатов измерений 20
Список нормативно-технических документов 21

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный врач
Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
31 июля 2013 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Хромато-масс-спектрометрическое определение метил-трет-бутилового эфира в воде

Методические указания
МУК 4.1.3093—13

Свидетельство о метрологической аттестации
от 12.12.2011 № 0100225/205-79-11

1. Назначение и область применения

1.1. Настоящие методические указания устанавливают порядок применения хромато-масс-спектрометрического метода для измерения массовой концентрации метил-трет-бутилового эфира в воде водных объектов (вода централизованных систем питьевого водоснабжения; вода нецентрализованных систем питьевого водоснабжения; вода, расфасованная в ёмкости; вода природная, поверхностная вода) в диапазоне концентраций от 0,005 до 0,250 мг/дм^3.

1.2. Методические указания по измерению массовой концентрации метил-трет-бутилового эфира хромато-масс-спектрометрическим методом в воде водных объектов предназначены для использования лабораториями учреждений государственной санитарно-эпидемиологической службы, производственными лабораториями предприятий, научно-исследовательскими институтами, работающими в области гигиены окружающей среды, при осуществлении аналитического контроля качества воды в районе расположения предприятий нефтехимии, бензозаправочных станций, транспортных предприятий, транспортных магистралей, предприятий по производству биологически активных добавок.

1.3. Методические указания носят рекомендательный характер.

2. Физико-химические и токсикологические свойства

Метил-трет-бутиловый эфир (2-метил-2-метоксипропан) — бесцветная прозрачная жидкость с резким запахом. Добавление метил-трет-бутилового эфира в бензины снижает содержание оксида углерода, углеводородов и полициклических ароматических соединений в отработавших газах автотранспорта. Относится к умеренно опасным веществам. Гигиенический норматив в Российской Федерации не установлен.

Рекомендуемый гигиенический норматив – 0,015 мг/дм^3.

CAS	1634-04-4
Формула	$C_5H_{12}O$
Молекулярная масса	88
$T_{пл.}$ °C	–
$T_{кип.}$ °C	55
Плотность, г/см^3	0,746
Растворимость, г/100 см^3	4,8
Давление насыщенных паров при 20 °C, кПа	41,4—61,2
Характеристичные ионы, m/z	73-999, 57-257, 41-247, 29-156
ПДК, мг/дм^3	отсутствует
Класс опасности	4

3. Метрологические характеристики методики выполнения измерений

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значения погрешности (и её составляющих) результатов измерений не превышают значений, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Диапазон измерений, значения точности (правильности и прецизионности) методики

Объект измерения*)	Диапазон измерений массовой концентрации МтБЭ, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности), ±δ, % при P = 0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости, r, % (при P = 0,95, n = 2)
Вода питьевая	0,005—0,250	23	5	9	14
Вода природная	0,005—0,250	30	8	13	22

*) В соответствии с рекомендациями ВНИИМС при проведении анализа и градуировки воду дифференцировали на питьевую, к которой отнесена вода централизованных систем питьевого водоснабжения, питьевая вода, расфасованная в ёмкости и прошедшая обработку, и природную воду, к которой отнесена вода нецентрализованных систем питьевого водоснабжения; поверхностная вода; вода колодезная и из артезианских скважин; питьевая природная вода, расфасованная в ёмкости; вода неизвестного происхождения.

4. Метод измерения

Измерение массовой концентрации метил-трет-бутилового эфира (МтБЭ) в воде выполняют методом газохроматографического анализа с масс-спектрометрическим детектированием равновесной паровой фазы над исследуемым образцом, идентификации вещества по масс-спектру и времени выхода и количественном определении по градуировочному графику.

Определение МтБЭ в питьевой воде проводят с использованием метода абсолютной градуировки, а в природной — методом добавки.

Определению не мешает присутствие в воде других органических веществ.

5. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

5.1. Средства измерений

Хромато-масс-спектрометрическая система, включающая нижеперечисленные блоки, модули и программы:

– масс-спектрометрический детектор с квадрупольным масс-анализатором;

– хроматограф с полным электронным контролем газовых потоков и режимом цифрового контроля давления и потоков с автоматическим определением параметров колонки и поиском утечек по каналу газа-носителя;

– программное обеспечение, контролирующее работу всего прибора, обеспечивающее сбор и хранение всех масс-спектров в процессе проведения хромато-масс-спектрометрического анализа, обеспечивающее обработку результатов измерений, вывод и расчёт хроматограмм, вывод и вычитание фона масс-спектров, количественный анализ, поиск и сравнение с библиотеками масс-спектров;

– библиотека масс-спектров

Колонка хроматографическая капиллярная из кварцевого стекла с внутренним диаметром 0,32 мм длиной 60 м с неполярной неподвижной фазой и толщиной плёнки 1 мкм	
Весы лабораторные равноплечные второго класса точности; наибольший предел взвешивания 200 г, диапазон взвешивания по шкале мг от 0 до 100 мг, цена деления делительного устройства – 0,05 мг, погрешность взвешивания ± 0,15 мг	ГОСТ Р 53228—2008
Гири (1 мг—100 г)	ГОСТ 7328—2001
Шприц хроматографический газоплотный ёмкостью 1 см³ с ценой деления 0,02 см³, погрешность 1 %	ТУ-4321-011--12908609—08
Шприц хроматографический жидкостной ёмкостью 100 и 250 мм³ с ценой деления 5 мм³ и погрешностью измерения 1 %	

Пипетки мерные градуированные 2-2-2-1, 2-2-2-5, 2-2-2-2, 2-2-2-10	ГОСТ 29227—91
Колбы мерные 2-25-2, 2-100-2	ГОСТ 1770—74
Колбы мерные с пробкой 2-1000-2 , 2-100-2	ГОСТ 1770—74
Цилиндр мерный с носиком 3-250-2	ГОСТ 1770—74
Барометр-анероид, диапазон измерения (610—790) мм рт.ст., предел допускаемой погрешности ± 0,8 мм рт. ст.	ГОСТ 6359—75
Термометр лабораторный шкальный, диапазон измерения (0—55) °С, цена деления 1 °С	ГОСТ 29224—91
Флаконы для медицинских препаратов из стекла ёмкостью 150 см³ с резиновыми прокладками и навинчивающимися крышками. В крышке высверлено отверстие диаметром 2 мм.	

Примечание. Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

5.2. Реактивы

Этиловый спирт абсолютный, хч	ТУ 6-09-1710—77
Серная кислота, чда, концентрация не менее 99,0 %	ГОСТ 4204—77
Калий двухромовокислый (бихромат калия), хч	ГОСТ 4220
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Метил-трет-бутиловый эфир, концентрация не менее 98,0 %	ТУ 2435-412--05742686—98
Гелий газообразный высокой чистоты, в баллонах	ТУ 0271-001--459055715—02

Примечание. Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией.

5.3. Вспомогательные устройства и материалы

Шкаф сушильный электрический с диапазоном рабочих температур от 40 до 200 °С	ТУ 64-1-1411—72
Термостат с диапазоном регулирования температуры от 20 до 100 °С и со стабильностью поддержания температуры ± 0,1 °С	
Кондиционер, обеспечивающий заданную температуру с точностью ± 2 °С	
Дистиллятор	ГОСТ Р 50444
Эксикатор	ГОСТ 25336—82

Примечание. Допускается использование других вспомогательных устройств аналогичного назначения, технические характеристики которых не уступают указанным, а также материалов, обеспечивающих нормативы точности при проведении измерений.

6. Требования безопасности и охраны окружающей среды

6.1. При выполнении измерений следует соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007—76, требования электробезопасности при работе с электроустановками в соответствии с ГОСТ 12.1.019—2009, а также требования, изложенные в технической документации на эксплуатацию хромато-масс-спектрометра.

6.2. При работе с сосудами, работающими под давлением, необходимо соблюдать правила их устройства и безопасной эксплуатации в соответствии с ПБ 03-576.

6.3. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией, соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83.

6.4. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и ГН 2.2.5.2308—07.

7. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие опыт работы в химической лаборатории, прошедшие обучение и владеющие техникой проведения хромато-масс-спектрометрического анализа.

8. Условия измерений

При приготовлении градуировочных растворов и подготовке проб к анализу соблюдают следующие условия:

– температура окружающего воздуха (22 ± 2) °С;
– атмосферное давление от 84 до 106 кПа;
– относительная влажность воздуха от 30 до 80 %.

Выполнение измерений на хромато-масс-спектрометре проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

9. Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

– подготовка стеклянной посуды,
– подготовка хроматографической системы,
– приготовление растворов для градуировки,
– установление градуировочной характеристики.

9.1. Подготовка стеклянной посуды

Стеклянную посуду тщательно моют хромовой смесью, промывают дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу при температуре 105 °С.

9.2. Подготовка хроматографической системы

Подготовку хроматографа к работе проводят в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

9.2.1. Кондиционирование кварцевой капиллярной колонки

Новую кварцевую капиллярную колонку предварительно кондиционируют, нагревая в термостате хроматографа ступенчато с 70 до 250 °С в течение 2 ч и выдерживают при 250 °С в течение суток. После охлаждения термостата до комнатной температуры выход колонки подсоединяют к устройству сопряжения с масс-спектрометром и проверяют стабильность нулевой линии при рабочей температуре термостата колонок.

9.2.2. Установление режима работы хромато-масс-спектрометра в соответствии с нижеследующими условиями

Температура термостата колонки	40 °С – 2 мин 10 °С/мин до 110 °С 110 °С – 3 мин.
Температура испарителя	170 °С
Температура переходной линии	200 °С
Режим без деления потока	1 мин
Скорость газа-носителя – гелия	15 мл/мин
Сплит	10
Скорость газа-носителя – гелия через колонку	1,5 мл/мин
Температура ионного источника	200 °С
Ток детектора	300 000
Режим сканирования	по масс-селективному иону – 73
Время до начала сканирования	4 мин

Записывают нулевую линию при установленных режимных параметрах. При отсутствии флуктуации приступают к работе.

9.3. Приготовление исходного раствора метил-трет-бутилового эфира (5,0 г/дм³)

Исходный раствор готовят из метил-трет-бутилового эфира в этаноле объемно-массовым методом. Емкости с метил-трет-бутиловым эфиром и этанолом перед применением выдерживают не менее 2 часов в помещении, где готовятся растворы.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ мерным цилиндром вносят примерно 30 см³ этилового спирта, взвешивают, пипеткой вместимостью 1 см³ вносят 0,7 см³ метил-трет-бутилового эфира, взвешивают, содержимое колбы доводят до метки этиловым спиртом. Устанавливают точное значение концентрации метил-трет-бутилового эфира в исходном растворе с учётом навески метил-трет-бутилового эфира.

Срок хранения исходного раствора – 20 дней в холодильнике.

9.4. Приготовление основных растворов

Перед приготовлением основных растворов необходимо удостовериться, что применяемая для разбавления дистиллированная вода не содержит МтБЭ.

Основной раствор № 1 метил-трет-бутилового эфира (250 мг/дм³). Пипеткой вместимостью 5 см³ вносят 5 см³ исходного раствора метил-трет-бутилового эфира в мерную колбу вместимостью 100 см³. Приливают дистиллированную воду до метки, тщательно перемешивают и выдерживают при комнатной температуре в течение 30 мин. Срок хранения основного раствора № 1 – 10 дней в холодильнике.

Основной раствор № 2 метил-трет-бутилового эфира (10 мг/дм³). Пипеткой вместимостью 5 см³ вносят 4 см³ основного раствора метил-трет-бутилового эфира № 1 в мерную колбу вместимостью 100 см³. Приливают дистиллированную воду до метки, тщательно перемешивают и выдерживают при комнатной температуре в течение 30 мин. Срок хранения основного раствора № 2 – 10 дней в холодильнике.

9.5. Приготовление градуировочных растворов

Перед приготовлением градуировочных растворов необходимо удостовериться, что применяемая для разбавления дистиллированная вода не содержит МтБЭ.

Градуировочные растворы готовят в шести мерных колбах вместимостью 1 000 см³ путем разбавления основных растворов дистиллированной водой. Перед приготовлением основные растворы выдерживают при температуре (22 ± 2) °С не менее 20 мин.

В каждую колбу пипеткой вместимостью, указанной в табл. 2, вносят основной раствор объёмом, указанным в табл. 2, доводят объём до метки дистиллированной водой, перемешивают и выдерживают при температуре (22 ± 2) °С не менее 20 мин.

Таблица 2

Растворы для установления градуировочной характеристики

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объём основного раствора № 1, см³ (с = 250 мг/дм³)	–	–	–	–	–	1,0
Объём основного раствора № 2 ,см³ (с =10 мг/дм³)	–	0,5	1,0	4,0	10,0	–
Вместимость пипетки, см³	–	1	1	5	10	1
Концентрация МтБЭ в градуировочном растворе, мг/дм³	0	0,005	0,010	0,040	0,10	0,25

9.6. Приготовление рабочих растворов для анализа природной воды

Рабочий раствор №1 (50 мг/дм³). Пипеткой вместимостью 10 см³ вносят 20 см³ основного раствора № 1 метил-трет-бутилового эфира в мерную колбу вместимостью 100 см³. Приливают дистиллированную воду до мстки и тщательно перемешивают, выдерживают при комнатной температуре в течение 30 мин. Срок хранения рабочего раствора № 1 — 10 дней в холодильнике.

Рабочий раствор № 2 (250 мг/дм³). В качестве рабочего раствора № 2 используют основной раствор № 1.

9.7. Построение градуировочной характеристики

По 125 см³ каждого градуировочного раствора помещают в стеклянный флакон ёмкостью 150 см³, закрывают пробкой с резиновой прокладкой и навинчивающейся крышкой с отверстием и выдерживают при комнатной температуре (22 ± 2) °С в течение 30 мин. Паровую фазу над градуировочными растворами отбирают газоплотным шприцем объёмом 1 см³, вводят в испаритель хроматографа и анализируют при условиях по п. 9.2.2. Каждый раствор хроматографируют два раза. Растворы анализируют один за другим в порядке возрастания концентрации.

Анализ градуировочного раствора № 1 — анализ холостой пробы.

На полученных хроматограммах определяют площади пиков (безразмерные компьютерные единицы, бке), рассчитывают средние значения площади пика метил-трет-бутилового эфира для каждого градуировочного раствора и проверяют приемлемость результатов параллельных определений.

Выходные сигналы считают приемлемыми при выполнении условия:

$$\left|\frac{C_i - C_i^{гр}}{C_i^{гр}}\right| \cdot 100 \le g_2, \text{ где} \qquad (1)$$

C_i — заданное значение массовой концентрации МтБЭ в растворе, мг/дм³;

$C_i^{гр}$ — массовая концентрация МтБЭ в этом градуировочном растворе, полученная по градуировочной характеристике, мг/дм³;

g_2 — норматив приемлемости градуировочной характеристики, $g_2 = 12$ %.

Результат проверки признаётся положительным при выполнении условия (1). Если условие не выполняется, то градуировку прибора проводят повторно.

Процедуру градуировки проводят 1 раз в 6 месяцев, а также при внедрении методики в практику лаборатории, после ремонта хроматографа и при отрицательных результатах контроля стабильности градуировочной характеристики.

10. Выполнение измерений

10.1. Отбор проб

Пробы воды объёмом не менее 1 дм³ отбирают согласно ГОСТ Р 51232 [21], ГОСТ Р 51592 [22] в химически чистые ёмкости из тёмного стекла, предварительно промытые раствором бихромата калия и дистиллированной водой и высушенные в сушильном шкафу при температуре 120 – 150 °С. Емкости заполняют пробой до верха (без газовой фазы) и герметично закрывают завинчивающимися крышками. Для получения результата измерения отбирают две одинаковые (параллельные) пробы воды.

Отобранные пробы воды хранят в холодильнике при температуре (5 ± 1) °С, срок хранения – 5 суток.

10.2. Выполнение измерений питьевой воды

При выполнении измерений перед началом анализа проб питьевой воды проводят анализ холостой пробы по п. 9.7 (раствор № 1). При возможном обнаружении пика МтБЭ рассчитывают его площадь. Площадь обнаруженного пика МтБЭ не должна превышать 5 % площади пика, соответствующего градуировочному раствору с минимальной концентрацией МтБЭ (раствор № 2). Если это условие не выполняется, проверяют последовательно все стадии подготовки к анализу.

С помощью мерного цилиндра ёмкостью 250 см³ отмеряют 125 см³ пробы воды и помещают в стеклянный флакон ёмкостью 150 см³, закрывают пробкой с резиновой прокладкой и навинчивающейся крышкой с отверстием и выдерживают при комнатной температуре (22 ± 2) °С в течение 30 мин. Для проведения двух параллельных определений пробу отбирают в два флакона. Постоянство температуры обеспечивают либо с помощью кондиционера, установленного в помещении, либо выдерживая флаконы в термостате.

Газоплотным шприцем отбирают пробу воздуха над раствором объёмом 1 см³, вводят в испаритель хроматографа и анализируют по п. 9.7. Проводят 2 повторных анализа паровой фазы из 2 разных флаконов. Регистрируют хроматограммы каждого ввода, фиксируя время удерживания и площадь пика характеристического молекулярного иона определяемого метил-трет-бутилового эфира (S_x)

(m/z = 73). За результат измерения площади пика МтБЭ в каждом флаконе принимают среднее из двух значений ($\hat{S}_x$). Если площадь пика МтБЭ на хроматограмме пробы превышает площадь пика в градуировочном растворе с максимальной концентрацией (раствор № 6), то пробу разбавляют дистиллированной водой так, чтобы попасть в диапазон градуировочной характеристики.

Результаты измерений используют для определения значения массовой концентрации МтБЭ по градуировочной характеристике.

10.3. Выполнение измерений природной воды.

Для природной воды применяют метод добавки.

Для предварительной оценки массовой концентрации МтБЭ в исследуемом растворе и выборе объёма добавки проводят промежуточные измерения по п. 10.2. Рассчитывают площади пика для каждого ввода. Проверяют приемлемость результатов параллельных определений площади по формуле (1). Рассчитывают среднее значение площади пика МтБЭ и по градуировочной зависимости получают предварительную массовую концентрацию МтБЭ в исследуемой пробе.

Добавку готовят из соответствующего рабочего раствора МтБЭ (п. 9.6), рассчитав предварительный объём добавки рабочего раствора МтБЭ по формуле:

$$V_Д^0 = \frac{C_{предв.} \cdot 125}{C_Д}, \text{ где} \qquad (2)$$

$V_Д^0$ – предварительный объём добавки рабочего раствора, см³;

125 – объём анализируемой пробы, см³;

$C_{предв.}$ – предварительная массовая концентрация МтБЭ в пробе, мг/дм³;

$C_Д$ – массовая концентрация МтБЭ в рабочем растворе (в добавке), мг/дм³.

Если при предварительном измерении МтБЭ в пробе массовая концентрация находится в диапазоне от 0,005 до 0,04 мг/дм³, используют рабочий раствор № 1. Используемый объём добавки уточняют таким образом, чтобы он был кратным 5 мм³.

Если при предварительном измерении МтБЭ в пробе массовая концентрация находится в диапазоне от 0,04 до 0,25 мг/дм³, используют рабочий раствор № 2. Используемый объём добавки уточняют таким образом, чтобы он был кратным 5 мм³.

С помощью мерного цилиндра ёмкостью 250 см³ отмеряют 125 см³ пробы воды и помещают в стеклянный флакон ёмкостью

150 см³, закрывают пробкой с резиновой прокладкой и навинчивающейся крышкой с отверстием и выдерживают при комнатной температуре (22 ± 2) °С в течение 30 мин. Добавку рассчитанного объёма, кратную 5 мм³ ($V_д$), вводят жидкостным микрошприцем ёмкостью 100 или 250 мм³ через герметичное уплотнение флакона с пробой. В соответствии с п.10.2 проводят измерения и регистрируют хроматограммы каждого ввода. Фиксируют время удерживания и площадь пика характеристического молекулярного иона определяемого метил-трет-бутилового эфира ($S_x^■$) (m/z = 73). Проводят 2 повторных анализа паровой фазы из 2-х разных флаконов. За результат измерения площади пика в каждой пробе принимают среднее из двух измерений ($\hat{S}_x^■$).

11. Обработка результатов измерений

11.1. Обработка результатов измерений при анализе питьевой воды

Для каждого из двух параллельных определений МтБЭ в пробе питьевой воды фиксируют значение площади пика МтБЭ на хроматограмме каждого из 3 вводов (S_x). Проверяют приемлемость выходных сигналов (S_x) по формуле (1), используя в качестве норматива $g_1 = 20$ %. Рассчитывают среднее значение площади пика ($\hat{S}_x$).

По градуировочной характеристике рассчитывают значение массовой концентрации МтБЭ в пробе воды в флаконе (C_x), мг/дм³ по формуле:

$$C_x = \frac{\hat{S}_x}{A}, \text{ где} \qquad (3)$$

А – коэффициент, установленный по градуировочной характеристике.

За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов 2-х параллельных определений ($C_{ср.}$):

$$C_{ср.} = \frac{(C_1 + C_2)}{2}, \text{ мг/дм}^3\text{, где} \qquad (4)$$

C_1, C_2 – концентрации МтБЭ в первом и втором флаконе соответственно, для которых выполняется условие, мг/дм³:

$$|C_1 - C_2| \le \frac{0{,}01r \times (C_1 + C_2)}{2}, \text{ где} \qquad (5)$$

r – предел повторяемости для двух параллельных определений (22 %).

11.2. Обработка результатов измерений при анализе природной воды

Рассчитывают значение площади пика МтБЭ на хроматограммах пробы для каждого ввода до и после введения добавки. Проверяют приемлемость результатов определений площадей по формуле (1), используя в качестве норматива $g_1 = 20$ % (для 2-х параллельных вводов). Рассчитывается среднее значение площади пика до и после ввода добавки (S_x и $S_x^{\blacksquare}$) в безразмерных компьютерных единицах (бке).

Рассчитывают значение массовой концентрации МтБЭ в пробе природной воды, C_x, мг/дм³ по формуле (6)

$$C_x = \left\{\frac{S_x}{\left(S_x^{\blacksquare} - S_x\right)}\right\} \cdot \left\{\frac{C_{xД} \cdot V_Д}{\left(V + V_Д\right)}\right\}, \text{ где} \qquad (6)$$

C_x — массовая концентрация МтБЭ в пробе природной воды, мг/дм³;

S_x — площадь пика МтБЭ на хроматограмме при анализе пробы воды, бке;

$S_x^{\blacksquare}$ — площадь пика МтБЭ на хроматограмме при анализе пробы воды с добавкой, бке;

$C_{xД}$ — массовая концентрация МтБЭ в промежуточном растворе, мг/дм³;

$V_Д$ — объём вводимой добавки промежуточного раствора, см³;

V — объём пробы природной воды во флаконе, см³ (125 см³).

За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов 2 параллельных определений ($C_{ср.}$):

$$C_{ср.} = \frac{\left(C_1 + C_2\right)}{2}, \text{ мг/дм}^3\text{, где} \qquad (4)$$

C_1, C_2 — концентрации МтБЭ в исследуемой пробе природной воды двух параллельных определений, для которых выполняется условие, мг/дм³:

$$\left|C_1 - C_2\right| \le \frac{0{,}01r \times \left(C_1 + C_2\right)}{2}, \text{ где} \qquad (5)$$

r — предел повторяемости для двух результатов параллельных определений (22 %).

Пример. *Измерение МтБЭ в пробе природной воды*

1. Для предварительной оценки измеряют массовую концентрацию МтБЭ в пробе воды (по п. 10.2), получают следующие результаты:

$S_1^{\blacksquare}$	$S_2^{\blacksquare}$	$\hat{S}^{\blacksquare}$
$9{,}84 \cdot 10^6$	$9{,}58 \cdot 10^6$	$9{,}71 \cdot 10^6$
$9{,}74 \cdot 10^6$	$9{,}48 \cdot 10^6$	$9{,}61 \cdot 10^6$

2. В соответствии с градуировочной характеристикой определяют предварительную массовую концентрацию МтБЭ в пробе. Предварительная массовая концентрация в первом измерении составляет 0,0386 мг/дм³, во втором – 0,0382 мг/дм³.

3. По формуле (2) рассчитывают приблизительный объём добавки:

$$V_{Д1}^0 = 0{,}0386/50 \cdot 125 = 0{,}0965 \text{ см}^3 = 96{,}5 \text{ мм}^3$$

$$V_{Д2}^0 = 0{,}0382/50 \cdot 125 = 0{,}0955 \text{ см}^3 = 95{,}5 \text{ мм}^3$$

Поскольку объём добавки должен быть кратным 5 мм³, объём добавки: $V_Д = 100$ мм³.

4. В каждом из двух определений в оба флакона, содержащие по 125 см³ пробы воды, микрошприцем ёмкостью 100 мм³ вносят 100 мм³ рабочего раствора № 1 с массовой концентрацией МтБЭ 50 мг/дм³.

5. По п. 10.3 измеряют массовую концентрацию МтБЭ в пробе воды с добавкой, получают следующие результаты:

$S_1^{\blacksquare}$	$S_2^{\blacksquare}$	$\hat{S}^{\blacksquare}$
$20{,}24 \cdot 10^6$	$20{,}18 \cdot 10^6$	$20{,}21 \cdot 10^6$
$19{,}72 \cdot 10^6$	$20{,}05 \cdot 10^6$	$19{,}89 \cdot 10^6$

6. По формуле (6) рассчитывают значение массовой концентрации МтБЭ в пробе воды:

$$C_{x1} = 9{,}71 \cdot 10^6/(20{,}21 \cdot 10^6 - 9{,}71 \cdot 10^6) \cdot 50 \cdot 0{,}1/(125 + 0{,}1) = 0{,}0370 \text{ мг/дм}^3.$$

$$C_{x2} = 9{,}61 \cdot 10^6/(19{,}89 \cdot 10^6 - 9{,}61 \cdot 10^6) \cdot 50 \cdot 0{,}1/(125 + 0{,}1) = 0{,}0374 \text{ мг/дм}^3$$

7. За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов 2-х параллельных определений:

$$C_{x\ ср.} = \frac{(C_{x1} + C_{x2})}{2} = 0{,}0370 + 0{,}0374 = 0{,}0372 \text{ мг/дм}^3.$$

12. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику проверяют перед проведением каждой серии анализов, но не реже, чем раз в месяц, а также после регенерации хроматографической колонки или при её замене, замене основных реактивов, изменении рабочих параметров масс-спектрометра, проводя анализ трёх градуировочных растворов различной концентрации. Если полученные результаты отличаются более чем на 10% от расчётных данных, градуировочную характеристику строят заново, используя свежеприготовленные градуировочные растворы.

Для контроля градуировки готовят контрольные образцы, идентичные градуировочным растворам № 2 и № 5 по табл. 2, соответствующие середине диапазона измерений, и анализируют в точном соответствии с прописью методики. Градуировочную характеристику считают стабильной, если в контрольном образце выполняется условие:

$$\frac{\left|C_i^{изм.} - C_i^{расч.}\right|}{C_i^{ср.}} \cdot 100 \le K_{ср.}, \text{ где} \qquad (7)$$

$C_i^{изм.}, C_i^{расч.}$ – значения концентрации метил-трет-бутилового эфира в образце для контроля, измеренные и рассчитанные соответственно;

$K_{ср}$ – норматив контроля,

$$K_{ср.} = 0{,}5\delta, \text{ где}$$

$\pm\delta$ – границы относительной погрешности, % (табл. 1: $\delta = 23$).

Если условие стабильности (7) не выполняется, то выполняют повторное измерение этого образца. Если при повторном измерении условие (7) не выполняется, выясняют причины нестабильности и повторяют контроль стабильности с использованием другого образца.

Если условие (7) не выполняется с использованием другого образца, то прибор градуируют заново.

13. Оформление результатов измерений

Результат измерения массовой концентрации МтБЭ в воде С (мг/дм³) оформляют протоколом в виде:

$$(C \pm \Delta),\ мг/дм^3,\ где$$

Δ — абсолютная погрешность измерений:

$$\Delta = 0{,}01\delta \cdot C.$$

При доверительной вероятности $P = 0{,}95$, $\delta = \pm 22\ \%$.

В случае, если содержание МтБЭ в воде превышает заявленный диапазон, пробу воды разбавляют в 2—4 раза дистиллированной водой и проводят измерение разбавленных проб по п. 10.2 для питьевой воды и по п. 10.3 для природной воды.

14. Контроль точности результатов измерений

Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6 [23], используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения промежуточной прецизионности по п. 6.2.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6 [23].

Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, при превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют работу оператора, при необходимости переградуируют прибор.

Список нормативно-технических документов

1. ГОСТ Р 53228—2008. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

2. ГОСТ 7328-2001. Гири. Общие технические условия.

3. ТУ 4321-011-12908609—08. Микрошприцы. Модификации и технические характеристики.

4. ГОСТ 29227—91. Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.

5. ГОСТ 1770—74. Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.

6. ГОСТ 6359—75. Барографы метеорологические анероидные. Технические условия.

7. ГОСТ 29224—91. Межгосударственный стандарт (ИСО 386-77). Посуда лабораторная стеклянная. Термометры жидкостные стеклянные лабораторные. Принципы устройства, конструирования и применения.

8. ТУ 64-1-1411—72. Шкафы сушильные. Технические условия.

9. ГОСТ Р 50444. Приборы, аппараты и оборудование медицинские. Общие технические условия.

10. ГОСТ 25336—82. Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.

11. ТУ 0271-001-45905715—02. Гелий газообразный марка «60».

12. ТУ 6-09-1710—77. Этанол для хроматографии (этиловый спирт) химически чистый. Технические условия.

13. ГОСТ 4204—77. Межгосударственный стандарт. Реактивы. Кислота серная. Технические условия.

14. ГОСТ 4220. Реактивы. Калий двухромовокислый. Технические условия.

15. ГОСТ 6709—72. Вода дистиллированная. Технические условия.

16. ТУ 2435-412-05742686—98. Метил-трет-бутиловый эфир.

17. ГОСТ 12.1.007-76.1999. Межгосударственный стандарт. Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

18. ГОСТ 12.1.019—79. Межгосударственный стандарт. Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

19. ГОСТ 12.1.004—91. Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования.

20. ГОСТ 12.4.009—83. Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

21. ГОСТ Р 51232—98. Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества.

22. ГОСТ Р 51592—2000. Вода. Общие требования к отбору проб.

23. ГОСТ Р ИСО 5725-6. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений.

Хромато-масс-спектрометрическое определение метил-трет-бутилового эфира в воде

Методические указания
МУК 4.1.3093—13

Редактор Н. В. Кожока
Технический редактор А. А. Григорьев

Подписано в печать 14.11.13

Формат 60×88/16 Печ. л. 1,5
Тираж 200 экз. Заказ 77

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей
и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а

Отделение реализации, тел./факс 8 (495) 952-50-89

gost.e-ecolog.ru